

⑫ 公開特許公報 (A) 平2-235926

⑬ Int.Cl.⁵
 C 08 G 65/28
 C 08 L 71/02
 C 10 M 107/34
 // C 10 N 40:04

識別記号 NQP
 LQC
 7921-4J
 7921-4J
 6779-4H

⑭ 公開 平成2年(1990)9月18日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全5頁)

⑮ 発明の名称 ポリエーテル、その製法およびその用途

⑯ 特 願 平2-31673

⑰ 出 願 平2(1990)2月14日

優先権主張 ⑮ 1989年2月15日 ⑯ 西ドイツ(DE)⑮ P 39 04 488.2

⑱ 発 明 者 ミヒヤエル・シュテール
 ドイツ連邦共和国、ゲルゼンキルヒエン、コベルニクス
 ストラーセ、28⑲ 発 明 者 ハインツ・ウエルネル・フォーゲス
 ドイツ連邦共和国、ドルステン 21、イム・ゴルデン、45⑳ 出 願 人 ヒュールス・アクチエンゲゼルシヤフト
 ドイツ連邦共和国、デー・4370 マルル 1、バウル・バ

㉑ 代 理 人 弁理士 江崎 光好 外1名

明細書

1. 発明の名称 ポリエーテル、その製法およびその用途

S 重量% の量の強酸としてのルイス酸によって
 -10 °C ~ 100 °C の温度および標準圧または高められた圧力のもとで実施することを特徴とする、
 上記ポリエーテルの製造方法。

2. 特許請求の範囲

1) テトラヒドロフランと式

(式中、R¹は炭素原子数3~20のアルキル基を意味する。)で表されるグリシンアルエーテルと、式 R²-OR¹ (式中、R²は炭素原子数8~24のアルキル基並びに環中炭素原子数6~12のシクロアルキル基、または炭素原子数4~36のヒドロキシアルキル基並びに環中炭素原子数6~15のシクロアルカノール基を意味する。) で表されるアルカノールの存在下に重合することによって得られるポリエーテル。

2) 請求項1に記載のポリエーテルを製造するに当たって、共重合を公知のように、分子量調整剤の存在下に、反応混合物を基礎として0.01~

3) 請求項1に記載のポリエーテルを潤滑剤として用いる方法。

4) 請求項1に記載のポリエーテルを鉛油との混合物において用いる方法。

3. 発明の詳細な説明

〔発明の利用分野〕

本発明は、潤滑剤、特に駆動装置用潤滑剤として用いることのできる新規のポリエーテル並びにその製法に関する。

〔従来技術〕

潤滑剤としてはまた、精油をベースとする慣用の潤滑油における添加物としてポリエーテルを用いることは公知である。従来技術並みに、一般にかかる潤滑剤に対する要求はヨーロッパ特許第0.064,296号明細書に開示されている。鉛油の品質を評価する為の適当な特徴的値は、

粘度指数又およびライヘルト(Reichert)摩擦計量器によて測定される摩擦係数である。この場合、品質的に高価値の潤滑剤は高い粘度——即ち粘度が全く温度に依存していないこと——並びに小さい摩擦係数によって示される。別の日本は植物油との相容性、該水性、低い固化点および高い熱安定性である。

ヨーロッパ特許第0.064.236号明細書によれば、潤滑剤として使用できるポリエーテルはテトラヒドロフランと末端オキシラン類とを単一または二官能性ヒドロキシン化合物の存在下に共重合することによって得られる。そこで用いられるオキシラン類は、炭素原子数8~26の長鎖の1,2-エボキシアルカンが適しており、このものは单独でまたはこれと低級アルキレンオキサイド成分、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイドおよび/またはブチレンオキサイドとの複合共重合共重合モノマーとして用いられる。これらの長鎖の1,2-エボキシアルカンは、その一定部分をヌオアルカンカルボン酸

のグリシジルオステルに交換することもできる(実施例7参照)。確かに、この手段によって、グリシジルエステル成分を含んでいない(実施例1参照)、オリゴエーテルと同じ分子量の比較物が示している様に、非常に悪い粘度/温度・運動を示すオリゴエーテルが結果的に得られる。グリシジルエーテルは1,2-エボキシアルカンの適切な代替物ではない。即ち、後者の物質群を用いることは、既ってヨーロッパ特許出願公報第0.064.236号明細書で要求される性質にとて十分であるべきポリエーテルを合成する為の本質であると思われる。

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、良好な潤滑特性を示す新規のポリエーテルを提供することである。

【発明の構成】

本発明者は驚くべきことに、テトラヒドロフランを式



- 3 -

- 4 -

で表されるグリシジルエーテルを一般式

R²OH (R²=アルキル基、ヒドロキシアルキル基)

で表されるアルカノールの存在下に共重合した場合に、高価値のポリエーテル潤滑油が得られることを見出した。

従って、本発明の対象は、テトラヒドロフランと式



(式中、R¹は炭素原子数3~20のアルキル基を意味する。)

で表されるグリシジルエーテルとを、式 R²-OH (式中、R²は炭素原子数8~24のアルキル基並びに炭素原子数6~12のシクロアルキル基、または炭素原子数4~36のヒドロキシアルキル基並びに炭素原子数6~15のシクロアルカノール基を意味する。) で表されるアルカノールの存在下に重合することによって得られるポリエーテルである。

テトラヒドロフランとグリシジルエーテルとの共重合は、これら成分を分子量調整剤として有効なアルカノールの存在下にルイス酸、触媒、例えば塩化アルミニウム、鉄-(III)-塩化物、鈷-(IV)-塩化物、四塩化チタン、五塩化アンチモンおよび三塩化硼素またはそれらの付加生成物のあとで反応させることによって、公知のように行なうことができる(Angew. Chemie 72、第927~934頁(1960))。特に有利なルイス酸は酢酸鉄、ジエチルエーテラートである。

本発明の方において、重合開始剤として用いるルイス酸は、反応混合物全量を基礎として0.01~5重量%の量で使用する。

本発明の方法は一般式-10~100°C、或に0~80°C、特に20~60°Cの温度範囲で実施する。

本発明のポリエーテルを製造する為の本発明の方法は標準圧または比較的高い圧、特に標準圧の上で実施することができる。

本発明に従って用いられる典型的なグリシジルエーテルには、例えばn-ブチル-、n-ヘキシ

ル、n-オクチル-、n-デシル-、n-ドデシル-、n-テトラデシル- グリシンジルエーテル並びに2-エチルヘキシル-、2-ブロビルヘプチル、およびイソ-トリデシル- グリシンジルエーテルがある。特に有効に用いられるアルカノールには、1-オクタノール、1-ノナノール、1-デカノール、1-ドデカノール、1-テトラデカノール、1-ヘキサデカノール、1-オクタデカノール、[1,6-シクロヘキサンジメタノール、シクロオクタノール、シクロオクタジオール、シクロオクタジメタノールおよびシクロドデカノールがある。

グリシンジルエーテルは工業的に既に使用できる原料から非常に簡単に製造できる。例えば、エピクロロヒドリンをアルカノール類と反応させることによって3-アルコキシ-1-クロロ-2-ブロパノールとし、次いでアルカリ金属水酸化物の作用下に分子内の開環反応させて得られる。しかしながら使用されるグリシンジルエーテルの製造方法は本発明の対象ではない。

- 7 -

II:GE-1:40:15)。調整剤量を適切に選択することによって中粒の粘度状態のポリエーテルも製造することができる。

本発明のポリエーテルは、性質を調整できるので、種々の摩擦用油分野に適している：即ち、動力学的流動体、ブレーキ液、金属加工用液、コンプレッサーおよび冷却装置の為の潤滑剤、製紙-、紡織- および合成樹脂工業において熱的高負荷を受ける装置（例えはカレンダー差渡）の為の軸受- および駆動手段用油。

本発明のポリエーテルは場合によっては熱伝達油としても適し得る。

適当な添加物、特に酸化、腐食、摩耗および泡立ちに対する添加物をポリエーテルに添加することによって特に高価値の潤滑油が得られることは公知である。このことは本発明のポリエーテルに対しても同様に当てはまる。適する添加物は、文献に合成- または天然潤滑油の酸化-、腐食-、摩耗- および泡立安定性を改善する為に開示されている極めて沢山の公知の化合

本発明のポリエーテルの潤滑剤特性は、特定のグリシンジルエーテルおよび、分子量調整剤として用いられるアルカノールを予め選択することによって並びにアルカノールとテトラヒドロフランおよびグリシンジルエーテルとのモル比を変えることによって広い範囲で決めることが出来る。アルカノールとテトラヒドロフランおよびグリシンジルエーテルとのモル比は、ポリエーテル油の意図する粘度状態次第で、確かに分子量、即ちポリエーテル分子当たりのモノマー数の数に依存して1:5 ~ 1:200 の範囲で変動する。この場合、テトラヒドロフラン/グリシンジルエーテル (THF/GE)、使用モル比が 1:6 ~ 15:1、殊に 1:3 ~ 8:1、特に 1:1 ~ 5:1 であるような組成が望ましい。低分子量の低粘度ポリエーテル油は勿論、分子量調整剤の割合を高く選択した場合のものである（例えはアルカノール:THF:GE-1:4:2）。高分子量のポリエーテル、即ち高粘度の油は、分子量調整剤の割合を低く選択した場合のものである（例えはアルカノール:TH

- 8 -

物および物質から選択される (D.Klemann, Schierstoffe und verwandte Produkte, Verlag Chemie, ヴィンハイム 1982、第81頁以降参照)。

本発明を以下の実施例によって更に詳細に説明する。しかしながら本発明はこれらの実施例に制限されるものではない。

実験例

4 g の n-デカノールと 20 ml の水不含テトラヒドロフランとの混合物を 2.2 ml の RP₃-Rt₁ と混合しそして 45℃で 1 時間攪拌する。次いで 12 g の n-デカノール、180 ml の水不含テトラヒドロフランおよび 60 g の n-ブチルグリシンジルエーテルより成る混合物をゆっくり滴加する。その際に 55℃の温度を超えない。添加終了後に空温で 64 時間、後反応させる。後処理する為に反応混合物を、20 ml の水に 3.8 g の Na₂CO₃ を溶解した溶液と煮沸で 1 時間煮沸し、次いで 100℃のボトム温度および標準圧のもとで水および易揮発性成分を除去する。得られる残留液を濾過または遠心分離によって生じた固体を分離

除去する。次にこの油を0.05 torr の圧のもとで200°Cで2時間加熱して、揮発性成分を除く。

収量:	135.0 g
分子量(浸透圧法):	1220
元素分析:	66.21% C 11.44% H 22.37% O
運動粘度 37.8°Cで:	156.8 mm ² /s 98.9°Cで: 24.1 mm ² /s
粘度指数:	198

実施例2

40 mlの水不含テトラヒドロフランおよび、 α -ドデカノールと ω -テロラデカノールとの(3:1)混合物5gより成る溶液を、2.0mlのBF₃・Et₂Oと混合しそして45°Cで1時間攪拌する。次いで160mlの水不含テトラヒドロフラン、12.0gの α -ブチルグリシジルエーテル並びに、 α -ドデカノールと ω -テロラデカノールとの混合物16gより成る混合物をゆっくり滴加する。その際に55°Cの温度を超えない。室温で20時間、後

反応させ、30mlの水に4.6gのソーダを溶解した溶液を添加しそして実施例1に従って後処理する。

収量:	230.4 g
分子量(浸透圧法):	1490
元素分析:	66.82% C 11.21% H 22.70% O
運動粘度 37.8°Cで:	162.7 mm ² /s 98.9°Cで: 32.3 mm ² /s
粘度指数:	245

実施例3

40 mlの水不含テトラヒドロフランに α -ドデカノールと ω -テロラデカノールとの(3:1)混合物5gを溶解した溶液を、2.0mlのBF₃・Et₂Oと混合しそして45°Cで1時間攪拌する。次いで160mlの水不含テトラヒドロフラン、30mlの α -ブチルグリシジルエーテルおよび16gのC₁₂/C₁₄-アルコールより成る混合物をゆっくり滴加する。その際に55°Cの温度を超えない。添加終了

- 1 1 -

後に、室温で20時間、後反応させ、この反応混合物を20mlの水に3.3gのソーダを溶解した溶液と混合しそして実施例1に従って後処理する。

収量:	100 g
分子量(浸透圧法):	1070
元素分析:	67.48% C 11.52% H 20.89% O
運動粘度 40°Cで:	83.7 mm ² /s
	100°Cで: 16.6 mm ² /s
粘度指数:	191

実施例4

18mlの水不含テトラヒドロフランに α -ドデカノールと ω -テロラデカノールとの(3:1)混合物3.1gを溶解した溶液を、1.4mlのBF₃・Et₂Oと混合しそして室温で1時間攪拌する。次いで39.5mlの上記アルコール混合物と103gの α -ブチルグリシジルエーテルより成る溶液を、温度が55°Cを超えない様にゆっくり滴加する。添加終了後に、室温で20時間攪拌し、次に20mlの

- 1 2 -

水に2.3gのソーダを溶解した溶液を添加しそして実施例1に従って後処理する。

収量:	118.6 g
分子量(浸透圧法):	879
元素分析:	67.28% C 11.32% H 21.35% O
運動粘度 40°Cで:	49.3 mm ² /s
	100°Cで: 9.3 mm ² /s
粘度指数:	175

実施例5

100mlの水不含テトラヒドロフランに α -ヘキサデカノールと ω -オクタデカノールとの(1:2)混合物13.0gを溶解した溶液を、3.2mlのBF₃・Et₂Oと混合しそして室温で1時間攪拌する。次いで36.6mlの α -ブチルグリシジルエーテルと200mlの水不含テトラヒドロフランとの溶液をゆっくり滴加し、その際 55°Cの温度を超えない。添加終了後に、室温で20時間攪拌し、次に30mlの水に5.3gのソーダを溶解した溶液を添

加しそして実施例 1に従って後処理する。

収量:	258.6 g
分子量(透達圧法):	1920
元素分析:	66.11% C 11.19% H 22.82% O
運動粘度 40°Cで:	480.2 mm ² /s
100°Cで:	32.3 mm ² /s
粘度指数:	256

実施例 6

25%の水不含テトラヒドロフランに10gのアルカノールを溶解した溶液に1.8%の三沸化硼酸・エーテラートを添加する。45°Cで1時間攪拌し、次いで83.0gのn-デシルグリシジルエーテルと125gの水不含テトラヒドロフランとの混合物を、55°Cの温度を超えないようにゆっくり滴加する。添加終了後に、室温で22時間後反応させる。後処理する為に、この反応混合物を、50%の水に3.0gのソーダを溶解した溶液と混合しそして実施例 1に従って後処理する。

- 15 -

収量:	150.2 g
分子量(透達圧法):	1220
元素分析:	66.01% C 11.21% H 23.27% O
運動粘度 40°Cで:	318.3 mm ² /s
100°Cで:	42.5 mm ² /s
粘度指数:	188

本発明は特許請求の範囲に記載の新規のポリエーテル、その製造方法およびその用途に関するものであるが、実施の態様として以下を含むる:

- 1) アルカノールとテトラヒドロフランおよびグリシジルエーテルとの使用モル比が1:5～1:20である請求項 1に記載のポリエーテル。
- 2) テトラヒドロフランとグリシジルエーテルとの使用モル比が1:6～15:1である請求項 1に記載のポリエーテル。
- 3) テトラヒドロフランとグリシジルエーテルとの使用モル比が1:3～8:1である上記 2に記載

収量:	145 g
分子量(透達圧法):	1650
元素分析:	70.66% C 12.28% H 17.62% O
運動粘度 40°Cで:	173.1 mm ² /s
100°Cで:	27.6 mm ² /s
粘度指数:	198

実施例 7

30%の水不含テトラヒドロフランに11.5gの1,5-シクロオクタンジメタノールを溶解した溶液に2.8%の三沸化硼酸・エーテラートを添加する。45°Cで1時間攪拌し、次いで65.0gのn-ブチルグリシジルエーテルと220gの水不含テトラヒドロフランとの混合物を、55°Cの温度を超えないようにゆっくり滴加する。添加終了後に、室温で22時間後反応させる。後処理する為に、この反応混合物を、30%の水に4.0gのNa₂CO₃を溶解した溶液と混合しそして実施例 1に従って後処理する。

- 16 -

のポリエーテル。

- 4) テトラヒドロフランとグリシジルエーテルとの使用モル比が1:1～5:1である上記 2に記載のポリエーテル。
- 5) ポリエーテルを駆動装置用潤滑剤として用いる請求項 3に記載の方法。

代理人 江崎光好

代理人 江崎光史

- 17 -

-187-

- 18 -